

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-219143

(43)Date of publication of application : 01.09.1989

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C21D 6/00
C22C 38/16
H01F 1/08

(21)Application number : 63-044951

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1988

(72)Inventor : NAGATA HIROSHI
HIROZAWA SATORU

(54) SINTERED PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet having superior magnetic properties by incorporating Cu to a rare-earth sintered permanent magnet containing Fe-B-rare earths as a basic series and also containing Co and subjecting the above magnet to sintering and then to heat treatment under specific conditions.

CONSTITUTION: Powdered raw materials are mixed so that they are formed into a composition consisting of, by atom., 12W17%, in total, of Nd and Pr, 5W14% B, <20% Co, 0.02W0.5% Cu, and the balance Fe, which is pulverized in an inert-gas atmosphere of Ar, etc. The above powdered raw materials are compacted in a magnetic field and the resulting green compact is sintered in a reducing or nonoxidizing atmosphere at 900W1,200°C, and the sintered compact is subjected to heat treatment in vacuum, in an inert-gas atmosphere, or in a reducing atmosphere at 430W600°C for about 5minW40hr. By this method, the sintered permanent magnet having high coercive force, and superior square characteristic in demagnetization curve can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-219143

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月1日

C 22 C 38/00
C 21 D 6/00
C 22 C 38/16
H 01 F 1/08

3 0 3

D-6813-4K
B-7518-4K

B-7354-5E 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 焼結永久磁石材料とその製造方法

⑮ 特 願 昭63-44951

⑯ 出 願 昭63(1988)2月26日

⑰ 発 明 者 永 田 浩 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑱ 発 明 者 広 沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

利用産業分野

1. 発明の名称

焼結永久磁石材料とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1

原子比でNdとPrの合計が12~17at%、

B 5~14at%、Co 20at%以下、

Cu 0.02~0.5at%、

残部Fe及び不可避免的不純物からなることを特徴とする焼結永久磁石材料。

2

原子比でNdとPrの合計が12~17at%、

B 5~14at%、Co 20at%以下、

Cu 0.02~0.5at%、

残部Fe及び不可避免的不純物からなる合金粉末を成形し、

900~1200℃で焼結し、

焼結後430~600℃の温度で熱処理することを特徴

とする焼結永久磁石材料とその製造方法

この発明は、Fe-B-Rを基本系としCoを含有する希土類焼結永久磁石とその製造方法に係り、Cuを含有して磁石特性を著しく改良した永久磁石、並びに熱処理条件の最適範囲が広く、製造性が極めてよい焼結永久磁石材料とその製造方法に関する。

背景技術

本出願人は先に、高価なSmやCoを必須としないNdやPrを中心とし資源的に豊富な軽希土類を用いて、B、Feを主成分とし、従来の希土類コバルト磁石の最高特性を大幅に超える新しい高性能磁石として、Fe-B-R系永久磁石を提案した(特公昭61-34242号)。

また、これらの磁石材料において、Feの一部をCoで置換して、キュリー温度が上昇させ、磁石の温度特性を改善した永久磁石を提案した(特開昭69-64733号)。

本発明は、上記の背景技術に基き、以下に示す如くである。

特開平1-219143(2)

発明の目的

この発明は、Coを含んだFe-Co-B-R系永久磁石材料において、40MGOe級の高い磁気特性を発揮し、高い保磁力と優れた角型性を有する永久磁石材料の提供と、前記永久磁石を製造性よく得るための製造方法を目的としている。

発明の概要

この発明は、かかる目的を達成するため、永久磁石材料の組成について種々検討したところ、Fe-Co-B-R系をベースとし、ごく少量のCuを含むFe-Co-B-R-Cu系の一定の組成範囲の合金粉末を成形し、これを焼結し、さらに特定の温度で熱処理することにより、磁石特性、特に残留磁束密度の低下がなく、保磁力と減磁曲線の角型性が著しく向上した永久磁石材料が得られることを知見し、この発明を完成したものである。

原子比でNdとPrの合計が12~17at%、

B 5~14at%、Co 20at%以下、

Cu 0.02~0.5at%、

どに組込まれ時の電機子反作用による減磁界にさらされる場合等において、安定した保磁力を得るため、添加元素M(=Nb、Cr、Mo、W、Al等)を添加したもの(特開昭59-64733号、特開昭59-132104号)、さらに高保磁力を得るために前記Nd、Prの一部をTb、Dy等の重希土類元素に置換したもの(特開昭58-141850号)、時効処理を行なうことにより保磁力の向上を図った永久磁石(特開昭59-217304号、特開昭59-218704号)を提案した。

上記の各永久磁石において、Coを含むFe-Co-B-R系磁石は、磁石の温度特性や耐食性を改善するものの、高い保磁力を得るためには、熱処理条件の最適温度範囲が狭く、これを保持することが困難であり、保磁力及び減磁曲線角型性を低下させる等の影響があった。

また、前記添加元素Mや重希土類元素は、高い保磁力を得るためには、多量に用いなければならず、保磁力は上がるものの、その分残留磁束密度Brが低下し、高いエネルギー積が得られない問題があった。

残部Fe及び不可避免的不純物からなることを特徴とする焼結永久磁石材料であり、

また、

前記組成からなる平均粒度0.5 μ m~10 μ mの合金粉末を成形し、

非酸化性または還元性雰囲気中で、

900~1200℃で焼結し、

焼結後、430~600℃の温度で熱処理することを特徴とする焼結永久磁石材料の製造方法である。

発明の効果

Fe-Co-B-R-Cu系永久磁石は、Fe-B-R系をベースとする化合物磁石として、従来のアモルファス薄膜や超急冷リボンとは全く異なる結晶性のX線解析パターンを示し、正方晶系結晶構造を主相とする。

この発明の特徴である極少量のCuの含有は、Coを含有するFe-Co-B-R系永久磁石材料の熱処理条件を緩和し、残留磁束密度を低下させることなく、13kOe以上の高い保磁力と優れた減磁曲線の

25MGOe以上の高い最大エネルギー積が得ることができる。

この発明においてCuは、Coを含有する従来のFe-B-R系において要求される厳しい熱処理条件、すなわち、狭い最適温度範囲と早い冷却速度条件を緩和し、広い最適温度と自由な冷却速度を選ぶことが可能となる。これらは大型の磁石の熱処理や、熱処理後の冷却時の磁石のヒビ割れに対しても極めて有効である。

永久磁石組成の限定理由

希土類元素Rは、永久磁石の保磁力を12kOe以上、最大エネルギー積を25MGOe以上とするために12at%以上の添加が必要であり、17at%を超えると、Brの減少、並びにBrの減少に伴ない(BH)_{max}が低下するため、

NdとPrの合計は12at%~17at%とする必要があり、より好ましい範囲は、12.5at%~15at%である。

なお、本系永久磁石において、NdとPrとは元素

独含有可能であるが、原料の都合上Ndを添加すると、必ず数%程度はPrが含有され、Prを積極的に添加するか否かは原料に応じて適宜選定すればよい。

また、Nd、Prの一部を、Dy、Tbなどの重希土類元素で0.2at%~3.0at%置換することにより、さらに高い保磁力を得ることができる。

さらに、希土類元素中に含まれる不純物の内、La、Ceなどは少量、例えば全希土類元素中の5at%以下、の範囲で含有してもよい。

本系永久磁石材料において、Coは、例えば1at%程度の少量でも耐酸化性向上に効果があり、また、 T_c 増大に有効であり、Coの置換量により約310~750℃の任意の T_c をもつ合金が得られる。

Co量は、永久磁石の iH_c を12kOe以上とするため添加するが、 T_c の改善効果とコストの点を考慮して、20at%以下の含有とする。Co成分としては、R-Co合金等を添加することもできる。Co量の好ましい範囲は1~8at%である。

この発明に用いるCuは、原料として用いられる鉄やフェロボロンとの混合物でもよい。

さらに、使用原料中に含まれ、あるいは製造工程中に混入する少量のC、S、P、Ca、Mg、O、Al、Siの存在はこの発明の効果を損ねるものではない。

製造方法

まず、出発原料となるFe-Co-B-R-Cu組成の合金粉末を得る。

通常の合金溶解後、例えば、鋳造等、アモルファス状態とならない条件で冷却して得た合金塊塊を粉砕して分級、配合等により合金粉末化してもよく、あるいはFe、Co、FeB粉等と共にCa等の還元剤を用いて希土類酸化物から還元法によって得た合金粉末を用いることができる。

本系合金粉末の平均粒度は、合金粉末の平均粒度が0.5 μ m未満では、微粉砕中あるいはその後の製造工程において、粉末の酸化が若しくなり、ま

Bは、永久磁石の保磁力を10kOe以上とするために5at%以上の添加が必要であり、添加につれて iH_c は増大するが、 $(BH)_{max}$ を20MGOe以上とするために、14at%以下とする必要がある。

この発明においてCuは、Fe-Co-B-R系永久磁石において、他の磁気特性、すなわち残留磁束密度Dや最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を全く低下させることなく、熱処理条件の緩和が可能であり、その結果として保磁力を上げ、かつ減磁曲線の角型性を改善し、 $(BH)_{max}$ の向上を図ることが可能となるため添加する。

第1図にCu量と得られた磁気特性の変化を示す如く、Cuは僅微かの添加でもCoを含有するFe-B-R系磁石の磁気特性を大幅に改善する。

この発明において、Cu量は、磁気特性の改善のため少なくとも0.01at%の添加が必要であるが、0.5at%を超えると焼結密度が低下するため、上限は0.5at%とする。好ましい範囲は0.03at%~0.3at%である。更に好ましくは $(BH)_{max}$ の観点から0.05at%~0.2at%である。

得られないため、平均粒度は0.5~10 μ mの範囲とする。すぐれた磁石特性を得るためには、平均粒度1.0~5 μ mが最も望ましい。

微粉砕は湿式、乾式のいずれでも可能であるが、乾式で行なうことが好ましく、却るの酸化を防止するために窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行なうことが必要である。乾式の微粉砕法としては、ディスクミル、ジェットミル等がある。

次に合金粉末を成形するが、成形方法は通常の粉末冶金法と同様に行なうことができ、加圧成形が好ましく、異方性とするためには、例えば、合金粉末を5kOe以上の磁界中で0.5~3.0 ton/cm^2 の圧力で加圧する。

成型体の焼結は、通常の還元性ないし非酸化性雰囲気中で所定温度、900~1200℃にて焼結するとよい。

例えば、この成型体を 10^{-4} Torr以下の真空中な

し還元性ガス雰囲気中で900~1200℃の温度範囲で0.5~4時間焼結する。

なお、焼結は、所定の結晶粒径、焼結密度が得られるよう温度、時間等の条件を調節して行なう。

焼結体の密度は理論密度(比)の95%以上が磁気特性上好ましく、例えば、焼結温度1040~1160℃で、密度7.2g/cm³以上が得られ、これは理論密度の95%以上に相当する。さらに、1060~1100℃の焼結では、理論密度比98%以上にも達し、特に好ましい。

焼結後、室温までの冷却速度は、Cuを有しない従来のFe-Co-B-R磁石では、焼結後の冷却速度は磁気特性のばらつきを防ぐために100℃/min以上が必要であった。

ところが、Cuを含有するこの発明においては、実施例に示す如く、極徐冷、例えば3℃/min以上もあれば十分である。このような遅い冷却条件下では前記の430~600℃間を十分に長い時間滞留することができ、一旦室温近くまで冷却することな

く、焼結後の徐冷で、この発明と同等の効果をすることもできる。

時効処理は、真空ないし不活性ガスないし還元性ガス雰囲気中で430℃~800℃の温度範囲で、およそ5分から40時間行なう。

時効処理後の徐冷も、Cuを含有しない従来の場合は保磁力の低下を防止するため、200℃/min以上の早い冷却速度を必要としていた。

しかし、この発明においては、3~200℃/minという広い範囲の冷却速度で冷却でき、磁石の変形やヒビ割れを防止でき、また熱処理炉の損傷を防ぐ意味からも極めて有利である。

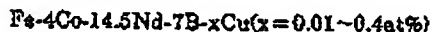
また、本系焼結磁石の時効処理として、焼結後一旦650~900℃の温度に5分から10時間保持し、続いて所定の温度で熱処理を行なう2段以上の多段時効処理も有効である。

また、保磁力をさらに高めたり、磁石や粉末の耐酸化性を向上させるために、1at%以下のTi、V、Nb、Cr、Mo、W、Al、Zr、Hf、Zn、Ca、Siを含有してもよい。

実施例

実施例1

出発原料として純度99.9wt%の電解鉄、銅、純度99.7wt%以上のCo、19wt%Bを含有するフェロボロン、純度97wt%以上のNdを使用して、原子比で



の組成合金を真空及びアルゴン雰囲気中で溶融し、鋳塊を得た。

その後、この鋳塊をジョークラッシャーで粗粉碎し、さらにN₂ガス気流によるジェットミルで微粉碎し、平均粒度3.5μmの微粉碎粉をプレス装置の金型に投入し、10kOeの磁界中で配向、磁界に直角方向に1.5ton/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1060~1100℃、2時間、Ar雰囲気中の条件で焼結し、

さらにAr雰囲気中で、500~600℃で熱処理し、その後、約30℃/minの速度で冷却した。

得られた磁石の組成及び保磁力、最大エネルギー積

関係としてを第1図に示す。図には各々の組成で得られた最高値をプロットした。

また、この発明の実施例と同様の方法で作製したCuを含有しない場合、並びに少量の添加で保磁力を上昇させることが知られているAlを添加した比較例の場合を、同様に、比較例永久磁石の保磁力、最大エネルギー積を測定し、Al添加量の變化との関係としてを第1図に示す。

第1図から明らかな如く、比較例のAlを添加した場合、Alの添加増量にともない、保磁力は増加するが、十分な保磁力の増加を得る程の添加では、逆に最大エネルギー積が低下している。

これに対して、この発明によるCuの添加場合は、Cuは極少量の添加で保磁力、最大エネルギー積が著しく増加することが分る。

実施例2

実施例1で得られた、Cuを0.1at%含有する本発明試料及びCuを全く含有しない比較例試料を用いて、焼結後、430~600℃の温度で2時間熱処理し、

合、各磁石の保磁力の変化を熱処理温度との関係として第2図に示す。

比較例の場合、高い保磁力を得るには、最適熱処理温度範囲が極狭い範囲でしか得られないのに対し、Cuを含有するこの発明による磁石の場合、広い温度範囲で高い保磁力が得られることが分る。

実施例3

実施例1と同様の製造方法にて、原子比で $\text{Fe-2Co-19.5Nd-1.5Dy-7B}$ に、0.1at%Cuを含む本発明試料、及び比較例としてCuを含まない試料を作製した。

製造に際し、焼結後、430~620℃の種々の温度にて1時間の熱処理し、さらに、熱処理後の冷却速度を種々変化させ、得られた各永久磁石の保磁力を測定し、熱処理温度と冷却速度と保磁力の関係として、本発明の場合を第3図、比較例の場合を第4図に示す。なお、図中の数字は保磁力 $iH_c(\text{kOe})$ を示す。

第3図と第4図より明らかな如く、従来は、高い保磁力を得るには、熱処理後の冷却速度を所定の範囲に保持しなければならない。

これに対して、Cuを含有するこの発明の場合、遅徐冷から急速冷却まで、いずれの冷却速度でもよく、製造条件に左右されることなく、極めて高い保磁力を有する永久磁石が得られることが分る。

4.図面の簡単な説明

第1図はCu(Al)の添加量の変化に対する永久磁石の保磁力、最大エネルギー積、密度の変化を示すグラフである。

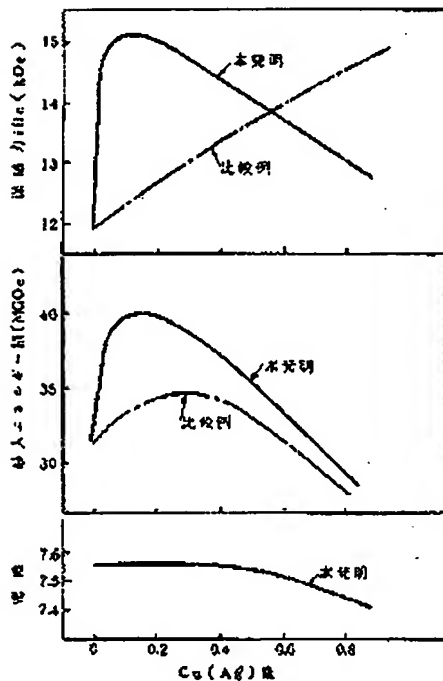
第2図は熱処理温度と保磁力 iH_c との関係を示すグラフである。

第3図と第4図は熱処理温度と冷却速度と保磁力の関係を示すグラフであり、本発明の場合を第3図、比較例の場合を第4図に示す。

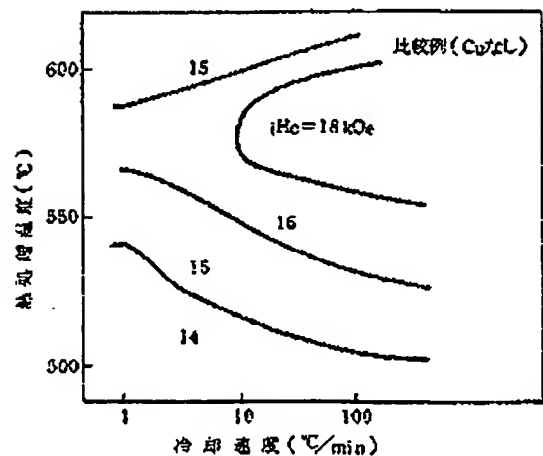
出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

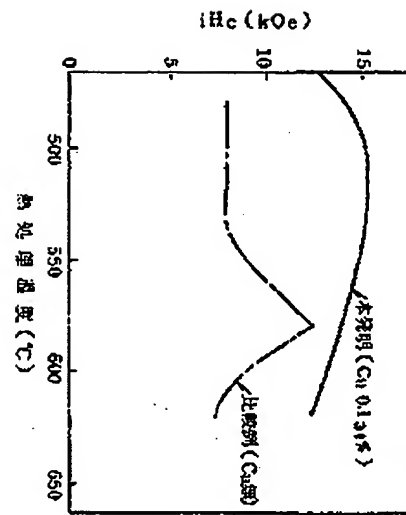
第1図



第4図



第2図



第3図

